

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233382

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I		
H01L 21/304	341	H01L 21/304	341	L
C23F 1/30		C23F 1/30		
H01L 21/205		H01L 21/205		
21/28		21/28		A
	301		301	H
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全5頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平9-48402	(71) 出願人	590000400 ヒューレット・パカード・カンパニー アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル ト ハノーバー・ストリート 3000
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月17日	(72) 発明者	竹内 哲也 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号 ヒューレット・パカードラボラトリー ズジャパンインク内
		(72) 発明者	金子 和 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番2号 ヒューレット・パカードラボラトリー ズジャパンインク内
		(74) 代理人	弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体の表面清浄方法

(57) 【要約】

【課題】 I I I 族窒化物系半導体に電極を形成する際の、あるいはこの半導体にホモエピタキシャル成長を行って発光素子として使用する際の、該半導体の表面清浄方法であって、清浄化された該半導体の使用により、電極-半導体間の I-V 特性を低減し、半導体素子の駆動用電圧を大幅に低減することができ、また高性能な発光素子を作製することができる。

【解決手段】 I I I 族窒化物系半導体に、電極形成あるいはホモエピタキシャル成長を行うのに先立ち、弗酸系エッチャントにより該半導体表面を処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 III族窒化物系半導体に電極を形成するのに先立ち、該半導体表面を弗酸系エッチャントにより処理することを特徴とする半導体の表面清浄方法。

【請求項2】 III族窒化物系半導体にホモエピタキシャル成長を行うのに先立ち、該半導体表面を弗酸系エッチャントにより処理することを特徴とする半導体の表面清浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III族窒化物系半導体に電極を形成する際の、あるいはこの半導体にホモエピタキシャル成長を行って発光素子として使用する際の、該半導体の表面清浄方法に関する。

【0002】

【技術背景】各種の半導体に電極を形成し、種々の半導体素子として実用されている。この電極の形成は、成長させた半導体用の結晶表面に金属を蒸着させることにより行われる。この半導体の表面が清浄化されていないと、電極が良好に形成されず、電極と半導体との間の接触抵抗が大となる。

【0003】また、発光素子用の半導体素子として、種々の半導体が使用されており、この発光素子は、例えば、成長させた半導体用の結晶表面にホモエピタキシャル成長を行うことにより作製される。この半導体の表面が清浄化されていないと、ホモエピタキシャル成長が良好に行われず、高性能の発光素子とすることができない。

【0004】従来、半導体表面の清浄化方法として、GaAs系半導体やInP系半導体では、硫酸系のエッチャント、あるいはアンモニア系のエッチャントを用いたエッチング方法が知られている。しかし、これら硫酸系やアンモニア系のエッチャントを用いるエッチング方法を、上記のIII族窒化物系半導体に適用しても、III族窒化物系半導体表面を清浄化することはできない。

【0005】従って、これまでは、GaAs系半導体に電極を形成すると、電極とGaAs系半導体との間の電流

(I)-電圧(V)特性は大きなショットキバリアを示し、この半導体素子を駆動する際の電圧が大きくなることが観察されている。また、従来のGaAs系半導体にホモエピタキシャル成長を行った場合、結晶性の悪化も観察されている。

【0006】上記の硫酸系やアンモニア系のエッチャント以外に、弗酸系のエッチャントも知られている。この弗酸系エッチャントは、表面酸化膜を除去する性質を有し、IV族系半導体であるSi系半導体に対しては、良好な表面清浄化剤として作用するため、各種プロセス前の表面清浄化処理に利用されている。また、弗酸系エッチャントは、III-V族系半導体であるGaAs系やInP系の半導体に対して、表面清浄化処理に利用さ

れている。

【0007】しかし、この弗酸系エッチャントによるエッチング方法が上記のIII族窒化物系半導体表面の清浄化に適用できることの報告は今日までなされておらず、良好な半導体素子を提供する上で、また高性能の発光素子を提供する上で、III族窒化物系半導体表面の清浄化技術の確率が切望されている。

【0008】

【発明の目的】本発明は、半導体素子を駆動する際の電圧を大幅に低減するために、また高性能な発光素子を提供するために、III族窒化物系半導体の効果的な表面清浄化方法を提供することを目的とする。

【0009】

【発明の概要】本発明者等は、上記の目的を達成するための検討を行っている途上で、先ず、前記のSi系半導体に対して鏡面エッチャントとして作用する弗酸系エッチャントが、III族窒化物系半導体に対して、効果的なエッチャントとして作用することを見出した。

【0010】この知見の下に更に検討を重ねた結果、

(1) 弗酸系エッチャントで表面処理したIII族窒化物系半導体に電極形成行えば、I-V特性が改善され、半導体素子駆動用の電圧が大幅に低減すること、同時に(2) このI-V特性の改善効果は再現性良く得られることを見出し、併せて(3) 弗酸系エッチャントで表面処理したIII族窒化物系半導体にホモエピタキシャル成長を行えば、成長層の結晶性の改善効果が得られることを見出した。

【0011】本発明の半導体の表面清浄方法は、以上の知見に基づくもので、III族窒化物系半導体に、電極形成あるいはホモエピタキシャル成長を行うのに先立ち、弗酸系エッチャントにより該半導体表面を処理することを特徴とする。

【0012】本発明におけるIII族窒化物系半導体としては、GaN、AlN、AlGaN、GaInN系等の半導体が挙げられる。これらの半導体であれば、本発明の方法により、その表面を効果的に清浄化して鏡面化することができる。

【0013】また、本発明における弗酸系エッチャントは、弗酸、あるいは弗酸を含む混酸（弗酸と硝酸あるいは塩酸等との混酸—以下「混酸」と略す）等が挙げられる。上記のうち、弗酸は、周知の通り、フッ化水素の水溶液を指し、その濃度は特に制限するものではなく、清浄対象のIII族窒化物系半導体（酸に安定）の種類に応じて飽和濃度までの広い範囲から適宜選定されるが、低すぎると、所望の清浄度合いまで清浄化することが不可能ないしは極めて困難であり、また所望度合いまで清浄化できるとしても、清浄化に要する時間が長くなりすぎて、生産性が低下するため、本発明では、一般に、5%～飽和濃度の範囲内で使用することが好ましい。さらに、上記の混酸は、弗酸と他の酸とを予め混合したもの

に限らず、別々に使用するものをも含む。このときの弗酸と他の酸との混合（使用）割合、および各酸の濃度も、特に制限するものではなく、混酸中の弗酸が上記濃度範囲となる割合であれば、どのような混合割合であっても濃度であってもよい。

【0014】上記の弗酸系エッチャントの温度は、本発明において、特に制限するものではなく、清浄対象のⅠⅠⅠ族窒化物系半導体の種類や、弗酸系エッチャントの濃度等に応じて適宜選定される。但し、上記濃度範囲で使用する場合において、弗酸系エッチャントの温度が低すぎると、効果的なエッチング作用が発現せず、所望の清浄化度合いを得ることが不可能ないしは極めて困難となり、所望の度合いまで清浄化できるとしても、この清浄化に要する時間が長くなりすぎて、生産性が低下するため、本発明では、一般に、10～100℃程度の温度範囲で使用することが好ましい。

【0015】さらに、本発明において、弗酸系エッチャントでの処理時間（弗酸系エッチャントとⅠⅠⅠ族窒化物系半導体との接触時間のこと）も、特に制限するものではなく、清浄対象のⅠⅠⅠ族窒化物系半導体の種類、弗酸の濃度、各種添加剤の種類や配合割合、及び温度等に応じて適宜選定されるが、上記濃度や温度範囲等で使用する場合において、余り短時間すぎれば、効果的なエッチング作用が発現せず、所望の清浄化度合いを得ることが不可能ないしは極めて困難となり、逆に、余り長時間すぎても、清浄化作用が飽和し、生産効率が低下する。このようなことから、本発明では、一般に、30秒～60分程度の時間範囲で処理することが好ましい。

【0016】なお、本発明において、弗酸系エッチャントでの処理工程の雰囲気圧力、温度、及びガスの種類については、何ら制限せず、大気圧下、大気中、室温でよいが、ガス及び温度については、弗酸系エッチャントによる表面清浄化後にⅠⅠⅠ族窒化物系半導体表面に酸化被膜が再生成されるのを防ぐ意味では、窒素等の不活性ガス中の、しかも低温下が好ましい。

【0017】本発明においては、上記の弗酸系エッチャントを、好ましくは、上記の濃度及び温度範囲等で、しかも上記の雰囲気条件下で使用して、ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体の表面を清浄化するが、このときの清浄化手法は、例えば、（１）ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体の表面にノズル等での注液や噴霧等の適宜の手段で弗酸系エッチャントを付与し、上記の時間そのままにする方法、（２）ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体を、適宜の容器内の弗酸系エッチャント中に、上記の時間、浸漬する方法、あるいは（３）弗酸系エッチャントを適宜の長尺容器内に所定の流量で流しておき、この長尺容器中を、ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体を、浸漬状態で、あるいは所望の表面が接触する状態で、通過させる方法等が挙げられる。

【0018】但し、上記（１）の方法のノズル等での注液や噴霧では、弗酸系エッチャントを全面に漏れなく均

一に付与することが困難であり、上記（３）の方法では、容器の長さの選定や、弗酸系エッチャントの流量のコントロールが困難であるばかりか、これら（１）及び（３）の方法では、弗酸系エッチャントによる処理系を密閉系にすることが困難であることから、上記雰囲気条件のコントロールと、弗酸系エッチャントの温度条件のコントロールが困難となる。従って、これらの欠点の無い上記（２）の方法が、本発明において、好ましい清浄化手法と言える。

10 【0019】本発明による表面清浄方法は、一般には、次のような手順に組み込まれて実施される。先ず、第１工程として、ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体の表面を、有機系の薬剤にて洗浄する。この有機系の薬剤としては、トリクロロエチレン、アセトン、メタノール、イソプロパノール等が使用され、これらは単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。この有機系薬剤による洗浄手法は、公知の、半導体の有機系薬剤による洗浄方法と同様にして行われる。

20 【0020】次いで、第２工程として、純水によりリンスする。この純水としては、イオン交換水、蒸留水等適宜のものが使用できる。また、リンスの手法も、上記の有機系薬剤による洗浄手法と同様、公知の、半導体の純水によるリンス方法がそのまま採用できる。

【0021】第３工程として、上記した本発明による表面清浄方法が行われる。その後、第４工程として、上記第２工程と同様の純水によるリンスを行う。

【0022】最終工程として、乾燥する。この乾燥は、上記の第４工程で使用し、ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体表面上に残存している純水や、該純水中に移行している微量の弗酸系酸を除去するために行うもので、これらが蒸発できる温度（80～200℃）で行えばよい。但し、この乾燥工程において、折角清浄にしたⅠⅠⅠ族窒化物系半導体の表面に酸化被膜が再生成される可能性が高いため、この工程は、窒素等の不活性ガス雰囲気下の密閉系で行うことが好ましい。

【0023】このような工程で表面を清浄化したⅠⅠⅠ族窒化物系半導体に、金属を蒸着して電極を形成して、駆動電圧の低い優れた半導体素子を作製したり、あるいはホモエピタキシャル成長を行って、高性能の発光素子を作製することができる。

40 【0024】なお、上記の第３工程すなわち本発明の表面清浄方法を省略したり、あるいは第３工程を、本発明の表面清浄方法に代えて、他の酸やアルカリ等のエッチャントでの処理工程にしても、ⅠⅠⅠ族窒化物系半導体表面の高度な清浄化を行うことはできない。

【0025】従って、最終の乾燥工程後のⅠⅠⅠ族窒化物系半導体に、金属を蒸着して電極を形成しても、Ⅰ－Ⅴ特性の改善効果が少なく、半導体素子駆動用の電圧の著しい低減効果を得ることができず、勿論Ⅰ－Ⅴ特性の改善効果が再現性良く発現するということも困難であ

る。また、ホモエピタキシャル成長を行っても、高性能の発光素子とすることができないことも言うまでもない。

【0026】

【実施例】

【III族窒化物系半導体の表面清浄例及び半導体素子の調製例】

実施例1

III族窒化物系半導体としてサファイア基板上に成長したP型GaN系半導体(2インチφ)を使用し、この半導体表面の清浄を、以下の要領にて行った。なお、第1〜第4工程は、窒素ガスで置換した大気圧・常温下の密閉系内にて連続して行い、第5工程は、窒素ガスで置換した大気圧下の密閉系内にて行った。

【0027】第1工程において、GaN系半導体を、トリクロロエチレン中で5分間ボイルした後、メタノールに浸漬し5分間超音波清浄を行った。第2工程において、第1工程終了後のGaN系半導体の表面全体に、25℃の純水を流量1リットル(以下、リットルを「L」と記す)／分で流し、5分間リンスした。第3工程において、第2工程終了後のGaN系半導体を、HF濃度50%の弗酸水溶液を満たした容器内に、30秒間浸漬した。第4工程において、第3工程終了後のGaN系半導体の表面全体に、25℃の純水を流量1L／分で流し、5分間リンスした。第5工程において、第4工程終了後のGaN系半導体を、110℃に保持した電気炉内にて10分間保持して、乾燥した。

【0028】第5工程終了後のGaN系半導体の片面に、常法に従って、Niを蒸着して電極を形成し、半導体素子を調製した。

【0029】比較例1

第3工程を省略した以外は、実施例1と同様にして半導体素子を調製した。

【0030】比較例2

第3工程を、HCl濃度35%の塩酸水溶液(塩素系エッチャント)を満たした容器内に、30秒間浸漬した以外は、実施例1と同様にして半導体素子を調製した。

【0031】〔半導体素子の性能評価例〕実施例1及び比較例1、2で調製した各半導体素子につき、スタート電流を−1mA、ストップ電流を+1mA、ステップ電流を10μAとして、電流を変化させたときの電圧を測定した。この結果を、図1に示す。

【0032】図1中、1が実施例1の(第3工程を弗酸系エッチャントで行った)結果、2が比較例1の(第3工程を省略した)結果、3が比較例2の(第3工程を塩酸系エッチャントで行った)結果をそれぞれ示している。

【0033】図1から明らかなように、本発明による実施例1で得られた半導体素子では、第3工程を省略した比較例1で得られた半導体素子、及び第3工程を塩酸系

エッチャントで行った比較例2で得られた半導体素子に比して、半導体素子の駆動電圧を大幅に低減できることが判る。

【0034】実施例2

III族窒化物系半導体としてAlGaNを使用し、第3工程の弗酸系エッチャントの弗酸濃度を30%に変えた以外は、実施例1と同様にして半導体素子を調製し、この半導体素子の性能評価を、実施例1の場合と同様にして行ったところ、図1中の符号1と略同様の結果が得られた。

【0035】実施例3

III族窒化物系半導体としてGaInNを使用し、第3工程の弗酸系エッチャントの弗酸濃度を30%に変えた以外は、実施例1と同様にして半導体素子を調製し、この半導体素子の性能評価を、実施例1の場合と同様にして行ったところ、図1中の符号1と略同様の結果が得られた。

【0036】実施例4

第3工程を、王水を満たした容器内に5分間浸漬した後、弗酸を満たした容器内に10分間浸漬して行い、このとき各酸の使用割合が第3工程全体において弗酸(濃度50%)：硝酸(濃度60%)：塩酸(濃度35%)＝4：1：3となるようにした以外は、実施例1と同様にして半導体素子を調製し、この半導体素子の性能評価を、実施例1の場合と同様にして行ったところ、図1中の符号1と略同様の結果が得られた。

【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、次のような効果を奏することができる。

(1) III族窒化物系半導体表面を、高度に清浄化することができる。

(2) この高度に清浄化されたIII族窒化物系半導体表面に、電極を形成することにより、電極−III族窒化物系半導体間のショットキバリアを大幅に低減することができる。

(3) この結果、半導体素子の駆動電圧を大幅に低減することができ、消費電力の節減、発光素子の長寿命化に繋がり、半導体素子のさらなる応用範囲の拡大が期待できる。

(4) また、上記の高度に清浄化されたIII族窒化物系半導体表面に、ホモエピタキシャル成長することにより、エピ層の結晶性を極めて良好とすることができる。

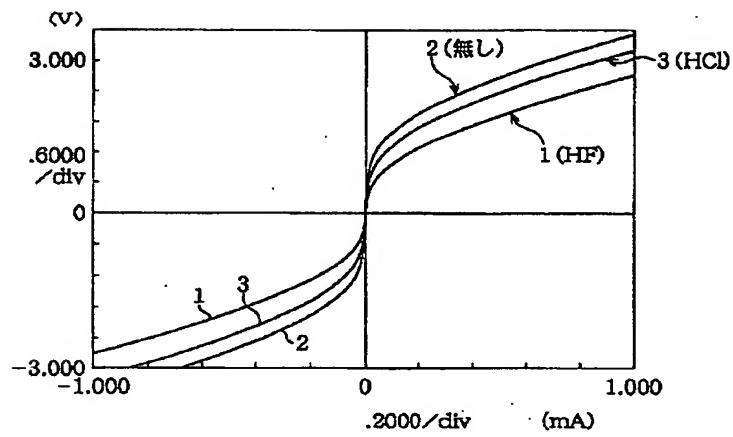
(5) この結果、得られる発光素子の発光特性を大幅に向上することができる。

(6) しかも、上記(1)〜(5)の効果を、再現性良く得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例で得られた結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

C

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-233382

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

C23F 1/30

H01L 21/205

H01L 21/28

H01L 21/28

H01L 33/00

(21)Application number : 09-048402

(71)Applicant : HEWLETT PACKARD CO <HP>

(22)Date of filing : 17.02.1997

(72)Inventor : TAKEUCHI TETSUYA  
KANEKO KAZU

## (54) SURFACE CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To sharply reduce a voltage at a time when a semiconductor element is driven and to obtain a high-performance light-emitting element by forming an electrode on a III nitride semiconductor whose surface is treated with a hydrofluoric acid-based etchant.

**SOLUTION:** In a first process, the surface of a III nitride semiconductor is first cleaned with an organic chemical. In a second process, the surface of the semiconductor is rinsed with pure water. In a third process, the surface of the semiconductor is cleaned and treated with a hydrofluoric acid-based etchant. For example, the III nitride semiconductor is immersed in the etchant in a proper container in a time range of about 30 seconds to 60 minutes. After that, in a fourth process, the surface of the semiconductor is rinsed with pure water. In a final process, the surface of the semiconductor is dried. When a metal is vapor-deposited on the III nitride semiconductor whose surface is cleaned in the processes, an excellent semiconductor element whose driving voltage is low can be manufactured, or a high-performance light-emitting element can be manufactured by performing a homoepitaxial growth operation.